

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221275

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/48
C04B 35/622

(21)Application number : 2002-019542

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.01.2002

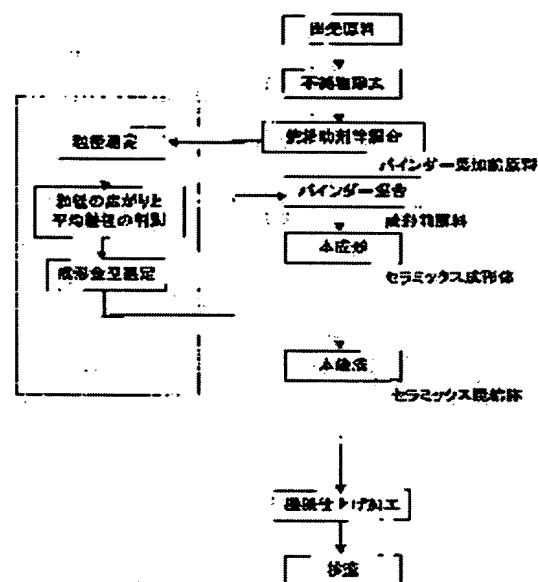
(72)Inventor : KON YOJIRO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SINTERED BODY OF CERAMICS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To promote a considerable reduction of the working time by allowing the size of a specified part of the sintered body of the ceramics to enter in the range of a desired dimension tolerance not more than 1 μm .

SOLUTION: The method for manufacturing a sintered body of ceramics is characterized in that after mixing a starting material with a sintering assistant or the like, the mixed material is measured its grain size distribution, and in that the regular molding is conducted using a molding mold predetermined according to the grain size distribution after adding a binder to the mixed material, and then the regular baking is conducted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221275

(P2003-221275A)

(43) 公開日 平成15年 8 月 5 日 (2003. 8. 5)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 35/48
35/622

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48
35/00

テームコード* (参考)

Z 4 G 0 3 0
F 4 G 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-19542(P2002-19542)

(22) 出願日 平成14年 1 月 29 日 (2002. 1. 29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 今 洋次郎

北海道北見市豊地30番地 京セラ株式会社

北海道北見工場内

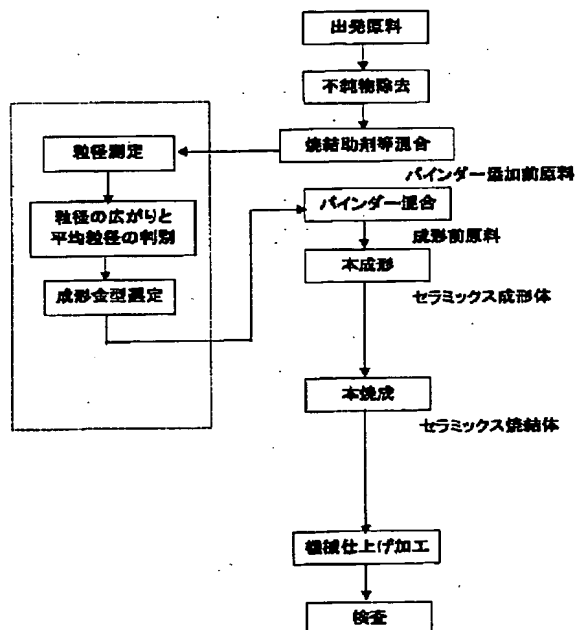
Fターム(参考) 4G030 AA12 AA17 GA11 GA19 GA21
4G031 AA08 AA12 BA14 GA03 GA06

(54) 【発明の名称】 セラミックス焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】セラミックス焼結体の特定個所の寸法をミクロン以下の所望の寸法公差の範囲内に入るようにし、大幅に作業時間の低減を図る。

【解決手段】出発原料に焼結助剤等を混合した後、この混合原料の粒度分布を測定し、その粒度分布に基づいて予め定めた成形金型を用い、上記混合原料にバインダーを添加して本成形、本焼成を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】出発原料に焼結助剤等を混合しバインダーを添加した原料を成形、焼成するセラミックス焼結体の製造方法において、予めバインダー添加前の混合原料の粒度分布と焼成時の収縮率との関係を求め、各収縮率に応じて寸法を異ならせた成形金型を用意しておき、本成形時に上記バインダー添加前の混合原料の粒度分布を測定し、その粒度分布から得られる収縮率に応じた成形金型を用いて成形し、焼成することを特徴とするセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項 2】上記粒度分布として、混合原料の平均粒径と粒径の広がり測定することを特徴とする請求項 1 記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項 3】上記セラミックス焼結体がジルコニアセラミックスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【請求項 4】上記セラミックス焼結体が光通信用コネクタ部材に使用されることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のセラミックス焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、精密な寸法精度を要求されるセラミックス焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、セラミックス焼結体は、高強度、耐磨耗性、高剛性、低熱膨張性、耐熱性、高硬度などの特性を利用して、機械材料として工作機械部品、測定装置、エンジン、送風機、軸受け、工具、潤滑剤、もしくは光通信部品等に用いられてきている。また化学的な安定性を利用して化学装置や断熱性あるいは伝熱性を利用した機器への応用も図られてきている。

【0003】この中で、精密機械や精密測定器のように、常温環境下で使用される精密機器の重要要素部品にセラミックス焼結体が採用されるようになってきた。その背景には、半導体に代表される電子部品の超精密化、微細化が急速に進み、それらを製造する加工機や測定器にサブミクロンもしくはそれ以下の精度が要求されるようになってきたからである。これら精密機器の構造用部材として従来は、ステンレス、アルミ系合金、防錆処理した鉄系材料及び石材が使われてきた。

【0004】しかし、加工精度がミクロン以下を要求する超精密や超微細加工分野においては、構造体の自重による変形や温度、湿度変化による微小な変形も問題になるほど要求仕様が厳しく、しかも能率化のために機械の高速度化、軽量化の要求も強い。このような、高性能の品質要求にたいし、従来の材料では様々な問題点が指摘され、セラミックス焼結体が使われ始めている。

【0005】また、近年通信における情報量の増大に伴い、光ファイバを用いた光通信が使用されている。この光通信において、光ファイバ同士の接続、あるいは光フ

ファイバと各種光素子との接続には光コネクタが用いられている。

【0006】例えば、光ファイバ同士を接続するコネクタの場合、図 3 に示すフェルール 1 に形成された貫通孔 1a に光ファイバ 3 の端部を保持し、一対のフェルール 1 をスリーブ 4 の両端から挿入して、内部で凸球面状に加工した先端面 1d 同士を当接させるようにした構造となっている。

【0007】上記フェルール 1 の材質としてはセラミックス焼結体、金属、プラスチック、ガラス等、さまざまなものが試作されてきたが、現在は大半がセラミックス製となっている。その理由は、セラミックスは加工精度を高く加工することが出来るため、内径、外径の公差を 1 μ m 以下と高精度にすることができ、またセラミックス焼結体は摩擦係数が低いこと光ファイバの挿入性に優れ、剛性が高く熱膨張係数が低いことから外部応力や温度変化に対して安定であり、耐食性にも優れているためである。

【0008】さらに、上記フェルール 1 のセラミックス焼結体としては、近年、アルミナからジルコニアに大半が置き代わりつつある。このジルコニア焼結体は、ヤング率がアルミナの約半分と低いため、2 個のフェールの先端面同士を当接する際に、小さな応力で密着性を高めることができ、また強度、靱性が高いことから信頼性を向上できる（特公平 8-30775 号公報参照）。

【0009】上記セラミックス焼結体の製造方法は、図 4 に示すように、出発原料の不純物を除去して焼結助剤等を混合して、バインダーを添加した成形前原料を、セラミックス焼結体の特定個所が所望の寸法になるように平均的な収縮率に基づき成形金型を選定して、成形、焼成をおこない、必要ある部分を研削や研磨等の機械仕上げ加工を行って製品化していた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の従来の製造方法においては、平均的な収縮率を用いていたために、成形前原料の製造ロット毎に収縮率が異なり、成形、焼成されたセラミックス焼結体の特定個所がミクロン以下の所望の寸法公差の範囲内に入らないという問題を生じていた。

【0011】そのセラミックス焼結体が所望の寸法にたいして、削り代があれば、研磨等で所望の寸法に仕上げなければならず、そのために多大な作業時間を要し、製造コストを増大させる要因となっていた。

【0012】また、そのセラミックス焼結体が所望寸法にたいして、削り代のない場合は使用できなくなるので廃棄処分をしなければならず、廃棄処分をしたくないために大半の製造ロットで削り代が残るように上記平均的な収縮率を削り代の多い側へシフトして製造していた。

【0013】そのために、更に削り代が多くなり、研削や研磨等で所望の寸法に仕上げなければならず、更に多

大な作業時間を要し、製造コストを増大させる要因となっていた。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、出発原料に焼結助剤等を混合しバインダーを添加した原料を成形、焼成するセラミックス焼結体の製造方法において、予めバインダー添加前の混合原料の粒度分布と焼成時の収縮率との関係を求め、各収縮率に応じて寸法を異ならせた成形金型を用意しておき、本成形時に上記バインダー添加前の混合原料の粒度分布を測定し、その粒度分布から得られる収縮率に応じた成形金型を用いて成形し、焼成することを特徴とする。

【0015】また、上記粒度分布として、混合原料の平均粒径と粒径の広がり測定することを特徴とする。

【0016】そして、上記セラミックス焼結体がジルコニアセラミックスからなることを特徴とする。

【0017】また、上記セラミックス焼結体が光通信用コネクタ部材に使用されることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態を図によって説明する。

【0019】図1は本発明のセラミックス焼結体の製造方法を示す流れ図である。

【0020】出発原料の不純物を除去し、焼結助剤等を添加したバインダー添加前原料の粒度分布を測定し、その粒度分布から得られる収縮率に応じて予め用意した成形金型を選定し、バインダーを添加後、本成形し、本焼成をおこなったあと、必要部分を研削もしくは研磨等の機械仕上げ加工を行い製品化する。

【0021】上記混合原料の粒度分布は、出発原料の不純物を除去し、焼結助剤等を添加して混合したもので、バインダー添加前原料粒子の粒径の広がり及び平均粒径を示し、その粒径の広がり及び平均粒径の大きさにより収縮率が変わる。粒径の広がりが増えれば収縮率が高くなり、粒径の広がりが増えれば収縮率の値が小さくなり、また、平均粒径が大きければ収縮率が高くなり、平均粒径が小さければ収縮率の値が小さくなる。そこで、予め上記混合原料の粒度分布と収縮率の関係を実験により求めておき、各収縮率に応じて寸法を異ならせた成形金型を用意し、セラミックス焼結体の特定箇所が所望の寸法になるように、混合原料の粒度分布から得られる収縮率に応じて成形金型を選定する。

【0022】なお、図5の粒度分布の概略図に示すように、ここで言う平均粒径とは体積基準での中心値、言い換えれば粒径の小さい方から体積が累積で50%となる粒径のことであり、以下 d_{50} と表す。同様に、体積基準で粒径の小さい方から累積で10%、25%・・・となる粒径を以下 d_{10} 、 d_{25} ・・・と表す。また、粒径の広がりを示す指標としては、標準偏差の他に d_{90}/d_{10} 、

d_{90}/d_{10} 等が挙げられる。 d_{50}/d_{10} ($m < n$) で表した場合、0に近いほど粒径の広がりが増え、1に近いほど粒径の広がりが増えなくなる。

【0023】上記粒度分布を測定する方法は、超微粒子測定器等を使用して粒度分布を正確に測定する。なお、本発明に使用している超微粒子測定器でなくても、正確に粒度分布を測定できればどのような測定器でもよい。

【0024】次に、本発明のセラミックス焼結体の具体例として、光コネクタ用のフェルールを用いて説明する。

【0025】図2に示すように、光コネクタ用のフェルール1は、中央に光ファイバを挿入する貫通孔1aを有し、該貫通孔1aの後端側には光ファイバの挿入を容易にするために円錐部1bを備え、先端外周にはスリーブ挿入時にガイド面となるC面部1cを備えている。

【0026】上記フェルール1は、詳細を後述するジルコニア焼結体で形成され、図3に示すように、その後方を金属製の支持体2に接合し、上記貫通孔1aに光ファイバ3を挿入して接合した後、先端面1dを曲率半径10～25mm程度の凸球面状に研磨する。このような一対のフェルール1をスリーブ4の両端から挿入し、パネ等で押圧して先端面1d同士を当接させることによって、光ファイバ3同士の接続を行うことができる。

【0027】上記フェルール1を成すジルコニア焼結体は、 ZrO_2 を主成分とし、安定化剤として Y_2O_3 を含有し、正方晶の結晶相を主体とし、平均結晶平均粒径を0.3～0.5 μm 、ビッカース硬度を1240～1300としており、このようにすることによって、フェルール1の先端面1dの研磨性を良好にしている。

【0028】本発明のジルコニア焼結体は、正方晶相を主体とすることによって、応力を受けた際に、この正方晶結晶が単斜晶結晶に変態して体積膨張し、クラックの進展を防止するという応力誘起変態のメカニズムによって、焼結体の強度、靱性を向上でき、部分安定化ジルコニアと呼ばれている。

【0029】また、本発明のジルコニア焼結体は、単斜晶相を含まず、主体をなす正方晶相の他に相変態に対して安定な立方晶を含むことで、前記応力誘起変態のメカニズムをほとんど損なわずに高温水中での相変態特性を大きく向上させることができる。

【0030】次に、上記フェルール1の製造方法について説明する。

【0031】まず、出発原料の ZrO_2 には不純物として Al_2O_3 や SiO_2 、 TiO_2 、あるいは CaO 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 等が含まれているが、この原料を酸やアルカリ等の薬品で処理したり、あるいは比重差を利用した重力選鉱等の手法にて精製したりして純度を高める。そして、 ZrO_2 に Y_2O_3 を3～5モル%添加混合し、中和共沈または加水分解等の方法により反応・固溶させバインダー添加前の混合原料を作成する。

【0032】次に、この混合原料の粒度分布を超微粒子測定器等により測定する。このときの粒径の広がり及び平均粒径とその収縮率の関係を下式に示す。この式は、予め実験を行って作成したものである。

$$【0033】収縮率 = -3.7 \times d_{10} / d_{90} + 1.8 \times d_{50} + 78.94$$

ここで、収縮率とは、各粒度分布の混合原料からなるセラミックス成形体の特定個所の寸法もしくは成形金型の特定個所の寸法を測定した値で、焼成後再びセラミックス焼結体の上記特定個所の寸法を測定した値を割った結果を百分率で表したものである。また上述した様に、 d_{10}/d_{90} は粒径の広がりを示し、 d_{50} は平均粒径(μ m)を示している。

【0034】ここで、混合原料の粒径の広がりが大きくなると、言い換えれば d_{10}/d_{90} の値が小さくなると、収縮率も高くなっており、また、混合原料の平均粒径が大きくなると、言い換えれば d_{50} の値が大きくなると、収縮率も高くなっている。

【0035】但し、ここに示した式は一例であり、例えば ZrO_2 と Al_2O_3 の様に混合原料の種類が異なる場合や、同一種類の混合原料であっても例えば混合原料製造時の製法が異なる場合等は、各係数及び定数は異なった値となるので、予め実験により別式を求めておく。

【0036】次に、表1は上記粒度分布の収縮率に基づき、成形金型を選定した表である。

【0037】

【表1】

| 成形金型ランク | 収縮率 (%) |
|---------|-------------------------|
| A | $77.3 \leq Z \leq 77.4$ |
| B | $77.4 \leq Z \leq 77.5$ |
| C | $77.5 \leq Z \leq 77.6$ |
| D | $77.6 \leq Z \leq 77.7$ |
| E | $77.7 \leq Z \leq 77.8$ |
| F | $77.8 \leq Z \leq 77.9$ |
| G | $77.9 \leq Z \leq 78.0$ |
| H | $78.0 \leq Z \leq 78.1$ |
| I | $78.1 \leq Z \leq 78.2$ |
| J | $78.2 \leq Z \leq 78.3$ |
| K | $78.3 \leq Z \leq 78.4$ |
| L | $78.4 \leq Z \leq 78.5$ |
| M | $78.5 \leq Z \leq 78.6$ |
| N | $78.6 \leq Z \leq 78.7$ |

【0038】混合原料の粒度分布から求めた各収縮率をZとして、その収縮率Zの範囲にあった成形金型のランク付けを行っている。収縮率 $77.3\% \leq Z < 77.4\%$ の時成形金型はランクAとなり、収縮率 $77.4\% \leq$

$Z < 77.5\%$ の時ランクB、収縮率 $77.5\% \leq Z < 77.6\%$ の時ランクC、収縮率 $77.6\% \leq Z < 77.7\%$ の時ランクD、収縮率 $77.7\% \leq Z < 77.8\%$ の時ランクE、収縮率 $77.8\% \leq Z < 77.9\%$ の時ランクF、収縮率 $77.9\% \leq Z < 78.0\%$ の時ランクG、収縮率 $78.0\% \leq Z < 78.1\%$ の時ランクH、収縮率 $78.1\% \leq Z < 78.2\%$ の時ランクI、収縮率 $78.2\% \leq Z < 78.3\%$ の時ランクJ、収縮率 $78.3\% \leq Z < 78.4\%$ の時ランクK、収縮率 $78.4\% \leq Z < 78.5\%$ の時ランクL、収縮率 $78.5\% \leq Z < 78.6\%$ の時ランクM、収縮率 $78.6\% \leq Z < 78.7\%$ の時ランクNとなり、上記粒度分布から求めた収縮率Zに基づいて成形金型は14ランクに分けられ各粒度分布に応じた収縮率Zから成形金型のランクが決定される。

【0039】次に、得られた混合原料に、成形しやすくするために水系、樹脂系、もしくはエマルジョン系等のバインダーを混合し、成形前原料を作成する。

【0040】次に、上記ランクによって選定した成形金型を用いて本成形、本焼成をおこない、セラミックス焼結体を得たあと、外周面、先端面、C面部等の必要部分を研削もしくは研磨等の機械仕上げ加工を行い完成品のフェルール1を得る。

【0041】このように、本発明の製造方法により、予備試験をする必要がなく、上述した粒度分布に応じた収縮率Zの関係式と表1の成形金型選定表に基づき、バインダー添加前原料の粒度分布により成形金型を選定することが出来、上記予備試験及び成形金型選定作業を省くことができるので多大な製造時間を削減することが出来る。

【0042】また、本発明の製造方法によれば、成形方法として、押し出し成形、プレス成形、射出成形等いずれの成形方法を用いることが出来、焼成方法もバッチ炉、連続炉等様々な焼成方法を用いても、同一の効果を達成することが出来る。

【0043】なお、図3では光ファイバ4同士を接続するための光コネクタを示したが、上記フェルール1は、レーザダイオードやフォトダイオード等の光素子と光ファイバを接続する光モジュールに用いることもできる。

【0044】また、本発明におけるジルコニア焼結体は、上述した光ファイバ同士、又は光ファイバと各種光素子との接続に用いるさまざまな部材に適用することができ、上述したフェルール1に限らない。例えば、光ファイバ同士を完全に接続するために用いるスプライサや、光モジュールに用いるダミーフェルール等にも適用することができる。

【0045】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

【0046】原料は $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ を添加した部分安定化ジルコニアを用い、それぞれ、焼結後の外径の寸法

がφ2.500mmのフェールとなるようにし、本発明の図1及び比較例として図4に示す製造方法にてサンプルを作製した。

【0047】また、本発明の図1より上記安定化ジルコニアを用いて、表1の収縮率Zと成形金型ランクが合致することが出来るか再現試験を行った。異なった粒度分布を持つ2種類の混合原料、 $d_{10}/d_{90}=0.48$ 、 $d_{50}=0.53\mu\text{m}$ の混合原料a及び $d_{10}/d_{90}=0.59$ 、 $d_{50}=0.48\mu\text{m}$ の混合原料bを用いて予備試験を行った。その結果、上記混合原料aの収縮率Zは78.1%となり、上述した関係式から求まる計算値と一致し、更に、表1の成形金型選定表に基づき、収縮率Zが78.1%なので成形金型はランクIを用いることができ、また、混合原料bの収縮率Zは77.6%となり、上述した関係式から求まる計算値と一致し、更に、表1の成形金型選定表に基づき、収縮率Zが78.3%なので成形金型はランクIを用いることができることから、上述した粒度分布とその収縮率Zの関係式および上記表1の成形金型選定表の再現性を確認できたので、本発明の図1に示す製造方法にてサンプルを作製した。

【0048】本発明の図1に示す製造方法にて、サンプルNo.毎にバインダー添加前の混合原料の粒度分布を測定し、上述した粒度分布とその収縮率の関係式から収縮率Zを算出し、その収縮率Zから表1より成形金型を選定する。一例として、サンプルNo.1とNo.2を用いる。サンプルNo.1のバインダー添加前原料の d_{10}/d_{90} が0.37、 d_{50} が0.59 μm と測定され、上述した粒度分布とその収縮率の関係式より、その粒度分布の収縮率Zが78.6%になる。収縮率Zが78.6%であることから、表1よりランクNの外径φ3.1795mmの成形金型を用いる。次に、サンプルNo.2のバインダー添加前原料の d_{10}/d_{90} が0.62、 d_{50} が0.45 μm と測定され、上述した粒度分布とその収縮率の関係式より、その粒度分布の収縮率Zが77.5%になる。収縮率Zが77.5%であることから、表1よりランクCの外径φ3.2274mmの成形金型を用いる。上記方法により、サンプルNo.毎に成形金型を選定し、バインダー添加後、本成形、本焼成を行い、サンプルNo.毎にそれぞれ10個の本焼結体の外径を測定した。

【0049】比較例として、従来の図4に示す製造方法にて平均的な収縮率78.0%に基づいて外径φ3.2053mmの成形金型を用いて本成形、本焼成したサンプルをそれぞれ10種類作製し、サンプルNo.毎に10個の外径寸法を測定した。

【0050】各サンプルの平均値を表2に示す。

【0051】

【表2】

| サンプルNo. | 図1に示す 本発明 製造方法 | 図4に示す 従来 製造方法 |
|---------|----------------------|---------------------|
| 1 | 2.499 | 2.520 |
| 2 | 2.501 | 2.483 |
| 3 | 2.505 | 2.524 |
| 4 | 2.500 | 2.498 |
| 5 | 2.503 | 2.512 |
| 6 | 2.498 | 2.521 |
| 7 | 2.502 | 2.499 |
| 8 | 2.497 | 2.524 |
| 9 | 2.501 | 2.515 |
| 10 | 2.502 | 2.510 |
| 平均値 | 2.5008 | 2.5106 |
| 標準偏差 | 0.0024 | 0.0135 |

【0052】以上より、図4に示す従来の製造方法で作製したサンプルでは、外径の平均値がφ2.5106mm、標準偏差が0.0135mmと大きくばらついていたのに対し、本発明の図1に示す製造方法では、外径の平均値がφ2.5008mm、ばらつきが0.0024mmとほとんどばらつきがない状態まで安定した外径寸法を得ることが出来、更に、予備試験なしのため、大幅に作業時間の低減を図ることができた。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、出発原料に焼結助剤等を混合した後、この混合原料の粒度分布を測定し、その粒度分布に基づいて予め定めた成形金型を用い、上記混合原料にバインダーを添加して本成形、本焼成をおこなうことにより、セラミックス焼結体の特定個所を所望の寸法公差の範囲内とすることができ、かつ大幅に作業時間の低減を図れるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックス焼結体の製造方法を示す流れ図である。

【図2】本発明のセラミックス焼結体を用いた光コネクタ用部材を示す図である。

【図3】本発明のセラミックス焼結体からなる光コネクタ用部材を用いた光コネクタを示す断面図である。

【図4】従来のセラミックス焼結体の製造方法を示す流れ図である。

【図5】混合原料の粒度分布を示す概略図である。

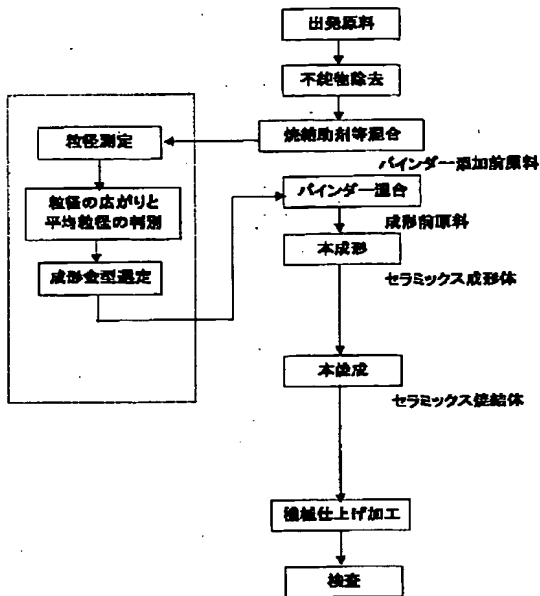
【符号の説明】

- 1 フェール
- 1a 貫通孔
- 1b 円錐部
- 1c C面部

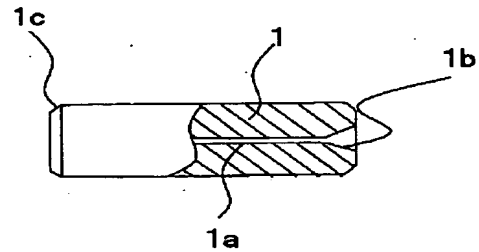
1 d 先端部
2 支持体

* 3 光ファイバ
* 4 スリーブ

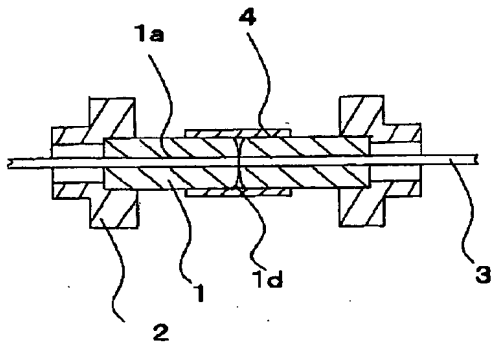
【図1】



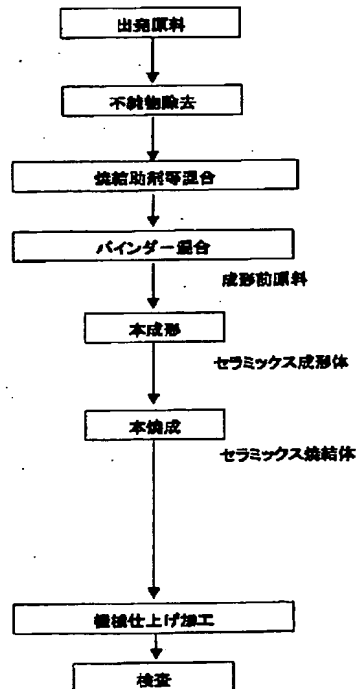
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

